

Japanese Patent Application 2001-549795
(International Patent Application PCT/EP00/09422)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-120403

(43)Date of publication of application : 01.06.1987

(51)Int.Cl.

B22F 7/04
// B22F 5/00
C22C 1/08

(21)Application number : 60-258728

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 20.11.1985

(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI
SATO HIDEO
HOSONUMA MASASHI

(54) TITANIUM COMPOSITE BODY HAVING POROUS SURFACE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled body having superior physical and chemical strengths and a sufficient surface area, by sintering and sticking powder mixture of Ti and Mg on Ti base body, and removing Mg from the sintered body.

CONSTITUTION: Composite of binder and powder mixture of Ti or Ti alloy powder (several μ W several mm particle size) and Mg powder is coated on Ti or Ti alloy base body surface. Mg powder and mixing ratio are controlled to 100W200 μ particle size and 5W75vol% respectively, and CMC, etc., are used to binder. Next, it is heated at 650W800° C in vacuum or inert atmosphere to form and stick sintered body of powder mixture on base body. Next, the sintered body is heating volatilization treated at \geq sintering temp. W \leq 1,000° C, or Mg is eluted to remove Mg therefrom and porous body is obtd. In this way, the titled body having anker effect to stuck substance is manufactured with a simple operation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-120403

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月1日

B 22 F 7/04
 // B 22 F 5/00
 C 22 C 1/08

7511-4K

7511-4K

7518-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 表面多孔質体チタン複合体及びその製造方法

⑮ 特 願 昭60-258728

⑯ 出 願 昭60(1985)11月20日

⑰ 発 明 者 島 宗 孝 之 町田市本町田3006番地30
 ⑰ 発 明 者 佐 藤 英 夫 千葉市畑町3103番地168
 ⑰ 発 明 者 細 沼 正 志 藤沢市石川1372番地
 ⑰ 出 願 人 ヘルメレック電極株式 藤沢市石川1159番地
 会社
 ⑰ 代 理 人 弁理士 鈴木 敏弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

表面多孔質体チタン複合体及びその製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) チタン又はチタン合金基体と、その表面に固着されたチタン又はチタン合金多孔質体から成り、該多孔質体は、該基体上に固着したチタン又はチタン合金粉末とマグネシウム粉末の焼結体よりマグネシウムを除去して形成されたものであることを特徴とする表面多孔質体チタン又はチタン合金複合体。

(2) チタン又はチタン合金基体の表面に、チタン又はチタン合金粉末とマグネシウム粉末との混合粉末に結合剤を加えた組成物を塗布し、真空中又は不活性雰囲気中で650℃～800℃に加熱して、該基体上に固着されたチタン又はチタン合金とマグネシウムの粉末焼結体を形成し、次いで該焼結体からマグネシウムを除去することを特徴とする表面多孔質体チタン又はチタン合金複合体の製造方法。

(3) 焼結体からのマグネシウムの除去を、焼結温度以上1000℃以下の加熱揮散処理により行う特許請求の範囲第(2)項に記載の製造方法。

(4) 焼結体からのマグネシウムの除去を、酸性溶液によりマグネシウムを溶出することにより行う特許請求の範囲第(2)項に記載の製造方法。

(5) 混合粉末中のマグネシウム粉末の割合を容積で5～75%とする特許請求の範囲第(2)項に記載の製造方法。

(6) マグネシウム粉末の粒度を100～2000μmとする特許請求の範囲第(2)項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面を多孔質体としたチタン又はチタン合金複合体に関するもので、特に電解用電極基体、触媒の担持体、生体インプラント用金属材料等に好適なチタン又はチタン合金複合体及びその製造方法に関する。

〔従来の技術と問題点〕

従来からチタンは物理的強度及び化学的耐性に優れた金属材料として知られ、種々の分野で用いられている。例えば、食塩水溶液を電解して塩素及びカセイソーダを製造する電解装置においては、近年チタンを基体とした電極が専ら使用されている。該電極は、チタン基体上に電極活性物質を被覆したものであるが、電極の長寿命化、低過電圧化等、電極性能の向上を図るため、基体と被覆との強固な密着性及び十分な表面積を有することが望ましい。そのため、従来からチタン基体表面をブラスト法やエッチング法により粗面化することが知られているが、表面積の拡大は浅い表面層のみで限度があるため十分でなく、かつ被覆物質を強固に固着させる十分なアンカー効果は得られない。

また、全体が海綿状又は繊維状であるチタン多孔質材料も知られているが（例えば特開昭55-8416号参照）、これらは機械的強

度を要する用途には適しない問題がある。

このような物理的、化学的強度と、十分な表面積及び被覆物質に対するアンカー効果を有することを必要とする金属部材としては、上記電極基体のほか、化学反応装置における触媒担持体や人工骨等の生体インプラント用金属材料等種々あげられるが、これまでこれらの用途での要求を十分満足できるチタン材料は得られなかった。

〔発明の目的〕

本発明は、上記の問題を解決するためになされたもので、物理的・化学的強度に優れ、かつ、十分な表面積と、被覆物質に対するアンカー効果を有する優れたチタン又はチタン合金複合体を提供することを目的とする。

また、他の目的は、上記優れた特性を有するチタン又はチタン複合体を容易に製造できる方法を提供することにある。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、チタン又はチタン合金基体の表

面に、チタン又はチタン合金の粉末と、マグネシウムの粉末との混合粉末に結合剤を加えた組成物を塗布し、真空中又は不活性雰囲気中で加熱して、該基体上に固着されたチタンまたはチタン合金とマグネシウムの粉末焼結体を形成し、次いで該焼結体中のマグネシウムを除去処理して、表面を多孔質体としたチタン又はチタン合金複合体を得ることを特徴とする。

以下、本発明をより詳しく説明する。

本発明において、基体材料としてチタンが用いられるが、用途に応じて適宜他の金属、例えばTa、Nb、白金族金属、Al、V等を添加したチタン合金を用いてもよい。板状、棒状等適宜の形状に成形した該基体は表面を予め、水洗、酸洗、超音波洗浄、蒸気洗浄等により、清浄化処理することが好ましい。また、エッチングやブラスト等の処理を組み合わせて表面を粗面化してもよい。

清浄化したチタン基体は、表面にチタン又は

チタン合金多孔質体が形成固着される。その方法は先ず、チタン又は前記した如きチタン合金の粉末にマグネシウムの粉末を適量加えて混合粉末とし、これに、適宜結合剤を加えて塗布組成物をつくり、これを前記基体上に塗布した後、真空中又はアルゴン等の不活性雰囲気中で加熱し、基体上にチタン又はチタン合金とマグネシウムの焼結体を形成固着する。上記の加熱は、マグネシウムの融点である650℃以上で行うことが好ましく、該温度でマグネシウムは溶融して液相焼結が行われる。一方、加熱温度が高過ぎるとマグネシウムの揮散が増大するので800℃程度以下とすることが好ましく、該温度範囲で通常1～3時間保持すればよい。

焼結体原料のチタン粉末は、金属チタン粉末が通常用いられるが、水素化チタン粉末を用いてもよく、本発明においては、このような容易に熱分解して金属チタンとなるチタン化合物粉末を含むものである。また、合金成

分が選択的にマグネシウムに溶解しないものであれば、前記した如き種々のチタン合金粉末、例えばTi-Al-V等を用いることができる。該粉末の粒度は特に限定されないが、用途に応じて、通常数 μm ～数 mm のものを用いることができる。

チタン粉末に混合するマグネシウム粉末は、所望の多孔度や孔径を有するチタン多孔質体を形成するため、粒度及び混合割合を適宜選定して使用されるが、通常、粒度100～2000 μm 、混合割合を容量で5～75%とすることが好適である。

上記混合粉末を基体上に所望の厚みで塗布するため、CMC（カルボキシメチルセルロース）、コロジオン、ポリビニルアルコール等の結合剤、或いは水や有機溶剤等を適宜加えてペースト状塗布組成物とし、スプレー法やハケ、各種コーター等により塗布する。

このように、チタン基体上に固着された焼結体は、次いで、焼結体中からマグネシウム

を除去して目的とする表面多孔質体チタン複合体を得る。

該マグネシウム分の除去は、種々の物理的、又は化学的方法が可能であるが、チタンとマグネシウムの融点の差を利用して、焼結体を、真空又はアルゴン等の不活性雰囲気中で、前記した焼結温度以上に加熱して行うことができる。通常は1000℃程度以下の温度で十分である。他の方法としては、金属マグネシウムを溶解し、チタン又はその合金を殆ど溶解しない酸性溶液に焼結体を接触或いは浸漬して、マグネシウムを選択的に溶出除去する方法が好適である。該酸性溶液として、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸又は種々の有機酸を適用することができる。

以上のようにして、チタン基体上に強固に固着した三次元骨格構造のチタン多孔質体が形成され、十分な表面積とアンカー効果を有する表面多孔質体チタン複合体を得ることができる。第1図は、本発明により得られたチ

タン複合体の例の断面顕微鏡写真（倍率約8.3倍）である。

(実施例)

実施例 1.

たて25 mm よこ15 mm 厚さ3 mm のTi-6Al-4V合金圧延板をアセトン中にて超音波洗浄した後、沸騰20% HCl 中にてエッチング処理を行った。

別途、粒度44 μm 以下のチタン粉末と粒度250 μm 以上710 μm 以下のマグネシウム粉末を容量比で50:50に混合し、CMCの1.5%水溶液を少量加え、ペースト状塗布組成物とした。

該塗布組成物を上チタン合金板基体上に約3 mm の厚さに塗布し、自然乾燥後、アルゴン雰囲気中、700℃で2時間加熱し、基体上に強固に結合したチタンマグネシウム焼結体を形成した。

次いで、950℃に昇温して2時間加熱し、焼結体中のマグネシウムを揮散させ、十分除

去した。

得られた表面多孔質体チタン複合体の表面及び断面を実体顕微鏡により観察したところ、添付第1図に示すように、チタン多孔質体固着層2は、使用したマグネシウム粉末の粒度に近い径の孔が多数存在し、それらは互いに連続してスポンジ状チタンに類似した三次元骨格構造を有しており、強度も十分大きく、また、固着界面で基体1と連続相を形成して結合強度も極めて大きいことがわかった。

実施例 2.

たて25 mm よこ15 mm 厚さ1 mm の純チタン板の表面をアルミナサンド（平均粒径0.7 μm ）を用いてブラスト処理し表面を粗化した。

次いで沸騰20% HCl 中で酸洗した。

別途、アミルアルコール中でスポンジチタンを粉砕し、粒度5 μm 以下のチタン粉末をつくり、これに10～50 μm の粒度を有するマグネシウム粉末を懸濁したアミルアルコール液を加え、更に結合剤としてコロジオンを少

量加え十分攪拌してアミルアルコールを溶媒とする塗布組成物スラリーを作った。

該スラリーを上記のチタン板基体上に厚さ1mm程度に塗布し、アルゴン雰囲気中で乾燥した。更に、これを水分を除いたアルゴンガス中、660℃～680℃の温度で2時間加熱し焼結を行った。次いで、冷却後、15% H_2SO_4 水溶液に2時間浸漬して焼結体中のマグネシウムを溶解除去し、約0.5mmの厚さの多孔質のチタン表面層を有するチタン板複合体を得た。これを電極基体として、熱分解法により酸化ルテニウムを被覆した電解用電極を作製し、飽和食塩水中、電流密度30A/dm²で陽極電位を測定したところ、多孔質表面層を有しないチタン板を基体とし、同様に酸化ルテニウムを被覆した電極と比較して、35mV低い電位が得られた。このことから、本発明による表面多孔質体チタン複合体を用いることにより従来の平滑板を用いた場合に比べて約10倍の有効表面積を有する電極基体を得られることがわ

かる。

また、本発明により形成された上記多孔質体は、物理的強度も十分大きく、かつ、強固に基体に結合しており、実用上チタン板と同様に扱えることがわかった。

(発明の効果)

本発明により、物理的、化学的強度に優れ、かつ、十分に表面積と、被着物質に対するアンカー効果を有する表面多孔質体チタン複合体が得られ、電極基体、触媒担持体、生体インプラント用金属材料等として極めて有用である。

また、粉末状のチタンとマグネシウムを液相焼結し、1000℃以下の低い温度で加熱するか、酸性溶液で溶解してマグネシウムを除去する方法をとることにより、簡単な操作で、任意の厚み及び多孔度を有するチタン多孔質体をチタン基体に強固に固着することができ

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明により得られたチタン複合体の例を示す断面顕微鏡写真である。

- 1 : チタン合金基体
- 2 : チタン多孔質体

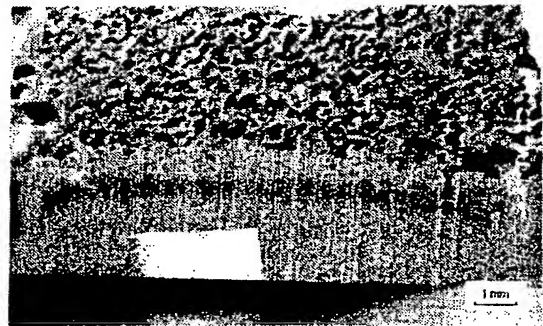
特許出願人 ベルメレック電極株式会社

出願人代理人

弁理士 鈴木 敏 弘

弁理士 大 内 荘 平

図面の浄書(内容に変更なし)



第 1 図

手 続 補 正 書

昭和61年 2月26日

5. 補正命令の日付

昭和61年 1月8日

(発送日 昭和61年 1月28日)

6. 補正の対象

図面

7. 補正の内容

図面を別紙の通りに訂正する。

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第258728号

2. 発明の名称

表面多孔質体チタン複合体及びその製造
方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県藤沢市石川1159番地

名 称 ベルメレック電極株式会社

代表者 中 川 誠 二

4. 代 理 人

(252)
住 所 神奈川県藤沢市石川1159番地

ベルメレック電極株式会社内

氏 名 (7961) 弁理士 鈴木 敏

(外1名)



2.26